PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5: WO 92/22615 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: C09D 151/08 // (C09D 151/08 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1992 (23.12.92) C09D 133:06)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP92/01100

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Mai 1992 (19.05.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 19 857.3

17. Juni 1991 (17.06.91)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/ DE]; Glasurit Straße 1, D-4400 Münster (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELKE, Stephan
[DE/DE]; Breuerweg 20, D-5600 Wuppertal 1 (DE).
BRÜNNEMANN, Michael [DE/DE]; Eichendorffstraße 41, D-4400 Münster (DE). ROTTER, Olaf [DE/DE];
Droste-Hülshoff-Straße 28, D-4416 Everswinkel (DE). HOLST, Andreas [DE/DE]; Albersloher Weg 609, D-4400 Münster (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF LACKE + FARBEN AG; Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), IT, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), ILS ropäisches Patent), US.

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: COATING BASED ON POLYMERS CONTAINING CARBOXYL GROUPS AND EPOXY RESINS

(54) Bezeichnung: ÜBERZUGSMITTEL AUF DER BASIS VON CARBOXYLGRUPPENHALTIGEN POLYMEREN UND **EPOXIDHARZEN**

(57) Abstract

The object of the present invention is a coating material containing: (A) at least one acrylate copolymer A) containing carboxyl groups obtainable by solution polymerisation using less than 5 wt. % in relation to the total weight of the monomers used to produce the copolymer (A) of one or more polysiloxane macromonomers a₁ with a number average molecular weight of 1000 to 40000 and an average of 0.5 to 2.5 ethylenically unsaturated double bonds per molecule; and/or B) at least one acrylate copolymer (B) containing epoxy groups obtainable by solution polymerisation using less than 5 wt. %, related to the total weight of the monomers used to produce the copolymer (B) of one or more polysiloxane macromonomers a1 and a number average molecular weight of 1000 to 40000 and an average of 0.5 to 2.5 ethylenically unsaturated double bonds per molecule; C) possibly one or more further addition and/or condensation resins containing carboxyl groups; and D) possibly one or more other epoxy resins.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Überzugsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül, und/oder B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), des erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer at und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül, C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze und D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AΤ	Österreich	FI	Finaland	MN	Mongolci
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
88	Barbados	GA	Gabon	MW	Matawi
BE	Belgien	CB	Vereinigtes Königreich	NL.	Niederlande
BF	Burkina baso	GN	Guinca	NO	Norwegen
BC	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen .
BJ	Benin	HU	Ungara	RO	Rumänien
BR	Brasilien	16	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	ŞD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Scacgal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschaul
CM	Kameran	LK	Sri Lanka	TG	Togo ·
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Stanten von Amerika
DE•	Deutschland	MC	Munaco		
DK	Dänemark	MC	Madaguskar		

PCT/EP92/01100 WO 92/22615

1

5

Überzugsmittel auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Polymeren und Epoxidharzen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Überzugsmittel, die als Bindemittel mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und als Härter 15 mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül enthalten. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel sowie deren Verwendung und Verfahren zum Beschichten von Substraten.

Insbesondere an Überzugsmittel, die im Bereich der Autoreparaturlackierung eingesetzt werden, werden 25 sehr hohe Qualitätsansprüche gestellt. So müssen diese Überzugsmittel bei niedrigen Temperaturen (≤ 100°C, bevorzugt ≤ 80°C) aushärtbar sein und dabei bereits nach weniger als 7 h staubtrocken und klebfrei sein. Ferner ist eine gute Lösemit-30 telbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Abklebfestigkeit, Vergilbungsbeständigkeit, Schleifbarkeit und niedrige Eigenfarbe der resultierenden Beschichtungen gefordert. Darüber hinaus müssen die Beschichtungen überlackierbar sein, um so zu

35

2

gewährleisten, daß auch Lackschäden im angrenzenden Bereich und im Bereich der Reparaturlackierung ausgebessert werden können.

Überzugsmittel auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und Epoxidharzen, die auch für den Bereich der Autoreparaturlackierung verwendet werden, sind seit langem bekannt und beispielsweise in der EP-B-51 275, EP-A-123793, DE-OS 26 35 177, JP-OS 76 338/77, WO 87/02041 und der WO 89/08132 beschrieben. Diese bekannten überzugsmittel weisen jedoch nur eine geringe Witterungsstabilität und einen niedrigen Oberflächenslip sowie dadurch bedingt eine 15 schlechte Chemikalienfestigkeit der resultierenden Beschichtungen auf. Außerdem treten Verträglichkeitsprobleme zwischen den carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und einigen Epoxidharzen auf. 20

Ferner sind aus der EP-A 358153 Überzugsmittel für die Beschichtung von Automobilen bekannt, die entweder a) ein Copolymer, das unter Verwendung von Polysiloxanmakromonomeren mit mindestens zwei funktionellen Gruppen pro Molekül und von epoxid-gruppenhaltigen Vinylmonomeren erhältlich ist, oder b) eine Mischung aus einem Polymer (1) auf der Basis von Polysiloxanmakromonomeren mit mindestens zwei funktionellen Gruppen und einem Polymer (2) auf der Basis von epoxidgruppenhaltigen Vinylmonomeren enthalten. Ferner enthalten diese Überzugsmittel eine Aluminium-Chelatverbindung und/oder eine Titan-Chelatverbindung und/oder eine

Zirkon-Chelatv rbindung als Härter.

Da die funktionellen Gruppen der Polysiloxanmakromonomeren mit zur Vernetzung der Überzugsmittel

beitragen, ist ein sehr hoher Anteil dieses Polysiloxanmakromonomers in dem Copolymer erforderlich, um eine ausreichende Vernetzung zu gewährleisten. Eine Vernetzung der Überzugsmittel durch eine Carboxi-Epoxi-Reaktion ist dagegen in der

EP-A-358153 nicht beschrieben. Diese aus der

EP-A-358153 bekannten feuchtigkeitshärtenden Überzugsmittel weisen ferner den Nachteil einer geringeren Lagerstabilität bei angebrochenen Gebinden sowie höhere Herstellkosten der Überzugsmittel

auf.

Weiterhin sind aus der DE-OS 38 39 215 feuchtigkeitshärtende Überzugsmittel bekannt, die als Bindemittel ein Harz enthalten, das erhältlich ist
durch Polymerisation eines Alkoxisilan-enthaltenden Vinylmonomeren und/oder eines
Polysiloxanmakromonomeren mit einem epoxidgruppenhaltigem Vinylmonomeren in Gegenwart eines
carboxylgruppenhaltigen Harzes. Als Härter enthalten diese Überzugsmittel wiederum eine Chelatverbindung.

Weiterhin ist aus der JP-OS 2163177 ein Überzugsmittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen
Acrylatcopolymerisaten und Polyisocyanaten bekannt, das insbesondere als Bautenanstrichmittel
eingesetzt wird. Die Beschichtungen zeichnen sich
dabei durch eine verbesserte Witterungsstabilität

aus, die durch Einpolymerisieren von 0,5 bis 15 Gew.-% eines Polysiloxanmakromonomers in das hydroxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat erzielt wird. Auch aus der US-PS 4,754,014 ist es bekannt, die Witterungsbeständigkeit von Überzugsmitteln auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten durch Modifizierung mit Polysiloxanmakromonomeren zu verbessern. Überzugsmittel auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und Epoxidharzen sind in der JP-OS 2163177 und der US-PS 4,754,014 jedoch nicht beschrieben.

Aus der EP-B 175 092 ist es bekannt, daß die Verlaufseigenschaften sowie die Gleitfähigkeit und
Kratzfestigkeit von Beschichtungen dadurch verbessert werden können, daß den Überzugsmitteln polyethergruppenfreie, polyestermodifizierte Siloxane
zugesetzt werden. Der Einsatz von polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Polysiloxanmakromonomeren zur Modifizierung von Bindemitteln auf
der Basis von Acrylatcopolymerisaten ist in der
EP-B 175092 nicht beschrieben.

Schließlich sind aus der EP-A-212 457 Überzugsmittel auf der Basis epoxifunktionellen Polymeren und carboxylgruppenhaltigen Polymeren bekannt, die sich insbesondere für die Metallic-Mehrschicht-lackierung eignen. Sowohl das epoxidgruppenhaltige Polymer als auch das carboxylgruppenhaltige Polymer können durch den Einsatz von silanfunktionellen Monomeren, wie z.B. Y-Methacryloxipropyltrimethoxisilan,

5

modifiziert werden. Alternativ können den Überzugsmitteln auch silangruppenhaltige Verbindungen, wie z.B. Methyltrimethoxisilan, direkt zugegeben werden. In der EP-A-212 457 sind aber keine Angaben über geeignete Einsatzmengen der Silankomponenten enthalten. Ferner findet sich auch kein Hinweis auf den Einsatz von Polysiloxanmakromonomeren. Diese aus der EP-A-212 457 bekannten Überzugsmittel weisen nur eine geringe Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der resultierenden Beschichtungen, wie z.B. Wasser- und Chemikalienabweisung, auf.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Überzugsmittel auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und Epoxidharzen zur Verfügung zu stellen, die zu überlackierbaren Beschichtungen mit einer guten Witterungsbeständigkeit, einer guten Lösemit-20 tel- und Chemikalienbeständigkeit sowie einem guten Decklackstand und ausreichender Kratzfestigkeit führen. Um für den Bereich der Autoreparaturlackierung einsetzbar zu sein, sollten die Über-25 zugsmittel ferner bei niedrigen Temperaturen härtbar sein und dabei bereits nach möglichst kurzer Zeit zu staubtrockenen und klebfreien Oberflächen führen. Weiterhin sollten die Überzugsmittel schleifbar sein, eine Überlackierbarkeit auch ohne Anschleifen besitzen und eine gute Abklebfestigkeit und Spritznebelaufnahme haben.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Überzugsmittel gelöst, das als Bindemittel minde-

- stens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und als
 Härter mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel
 mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül enthält.

 Das Überzugsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß
 es
- A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich ist durch
 Lösungspolymerisation unter Verwendung von
 weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats
 (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer al mit einem
 zahlenmittleren Molekulargewicht von
 1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5
 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro
 Molekül,
- 20 und/oder
- B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), das erhältlich ist durch
 Lösungspolymerisation unter Verwendung von
 weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats
 (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer al und einem
 zahlenmittleren Molekulargewicht
 von 1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5
 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro
 Molekül,
- C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppen-35

haltige Additions- und/oder Kond nsationsharze und

5 D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer als Bindemittel, mindestens ein Epoxidharz als Härter, ein oder mehrere organische Lösemittel, ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe sowie ggf. weitere

Hilfs- und Zusatzstoffe gemischt und ggf. dispergiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Überzugsmittel

- A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich ist durch
 Lösungspolymerisation unter Verwendung von
 weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats
 (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer
 Polysiloxanmakromonomerer al mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von
 1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis
 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen
 pro Molekül,
 - B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von

35

30

und/oder

- weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats
 (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer al und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,
- 10 c) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze und
- D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren zum Beschichten von Substraten, bei denen diese Überzugsmittel aufgebracht werden, und die Verwendung dieser Überzugsmittel.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß gerade die erfindungsgemäße Modifizierung von Überzugsmittel auf der Basis carboxylgruppenhaltiger Bindemittel und epoxidgruppenhaltiger Vernetzer durch den Einbau von Polysiloxanmakromonomeren zu Überzugsmitteln führt, die sich durch eine gute Überlackierbarkeit sowie eine gute Witterungs-, Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen auszeichnen. Vorteilhaft ist ferner eine signifikante Verbesserung der Abklebfestigkeit, der Kratzfestigkeit, der Verspritzbarkeit und des Decklackstandes (DOI).

Es ist erfindungswesentlich, daß die Überzugsmittel entweder mindestens ein mit den Polysiloxanma-5 kromonomeren a₁ modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) oder mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren a₁ modifiziertes epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) oder sowohl mindestens ein modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) als auch mindestens ein modifiziertes epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) enthalten. Bevorzugt sind Überzugsmittel, die als modifizierte Komponente entweder nur (A) oder nur (B) enthalten. Überzugsmittel, die mindestens ein modifiziertes epxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) enthalten, enthalten außerdem als vernetzende Komponente mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Kondensations- und/oder Additionsharz. Entsprechend enthalten Überzugsmittel, die mindestens ein modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) enthalten, außerdem als vernetzende Komponente mindestens ein Epoxidharz. Besonders bevorzugt sind Überzugsmittel, die mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren a₁ modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), ggf. weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze (C) sowie als Vernetzer Epoxidharze (Komponente D), die nicht 30 mit a₁ modifiziert sind, enthalten. Insbesondere aufgrund toxikologischer Aspekte werden epoxidgruppenhaltige Acrylatcopolymerisate als Vernetzer nach Möglichkeit nicht verwendet.

10

Ganz besonders bevorzugt sind überzugsmittel, die mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren a₁ modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylat-copolymerisat (A), mindestens einen carboxylgruppenhaltigen Polyester (C) und mindestens ein Epoxidharz (D) enthalten.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Be-

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Bestandteile der erfindungsgemäßen Überzugsmittel näher erläutert.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Überzugsmittel mindestens ein Acrylatcopolymerisat enthalten, das durch Einbau von einem oder mehreren Polysiloxanmakromonomeren al modifiziert wurde. Sowohl für die Modifizierung von carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten (A) als auch für die Modifizierung von epoxidgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten (B) sind Polysiloxanmakromonomere geeignet, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 40.000 , bevorzugt von 2000 bis 10000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 , bevorzugt 0,5 bis 1,5 , ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen.

Als Komponente a₁ geeignet sind beispielsweise die in der DE-OS 38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, die in der DE-OS 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, die in der EP-B 358 153 auf den Seiten 3 bis 6 und die in der US-PS 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9 beschriebenen Polysiloxanmakromonomere.

Ferner sind auch andere Acryloxisilan-enthaltende Vinylmonomere mit den obengenannten Molekulargewichten und Gehalten an ethylenisch ungesättigten

Doppelbindungen geeignet, beispielsweise Verbindungen, die herstellbar sind durch Umsetzung hydroxifunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsprodukts mit (Meth) Acrylsäure und/oder Hydroxialkylestern der (Meth) Acrlysäure.

Bevorzugt werden als Komponente a₁ Polysiloxanmakromonomere der folgenden Formel eingesetzt:

mit

R₁ = H oder CH₃

R₂, R₃, R₄, R₅, = gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen,
insbesondere Methyl, oder
Phenylrest

n = 2 bis 5, bevorzugt 3

 $_{30}$ m = 8 bis 30

Besonders bevorzugt wird das α , ω -acryloxiorgano-funktionelle Polydimethylsiloxan der Formel

1 $CH_{2}=CHCOCH_{2}CHCH_{2}O-(CH_{2})_{3} \begin{cases} CH_{3} & CH_{3} \\ | & | \\ Si - O \\ | & | \\ CH_{3} & | \\ CH_{2}=CHCOCH_{2}CHCH_{2} \end{cases}$ $CH_{2}=CHCOCH_{2}CHCH_{2}$ 10

mit n ≈ 9, einem Acryloxiāquivalent von

550 g/Āquivalent, einer OH-Zahl von 102 mgKOH/g

und einer Viskosität von 240 mPas (25°C) eingesetzt.

Bevorzugt werden als Komponente a₁ auch Polysi20 loxanmakromonomere eingesetzt, die hergestellt worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999
Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch die Formel (I)

25
$$R_1 - Si - R_3 R_4$$
 (I)

in welcher R₁ eine aliphatische Kohlenwasserstoff30 gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Phenylrest
darstellt und R₂, R₃ und R₄ jeweils für einen
Halogenrest oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4
C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe stehen, mit 30
bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (2), dargestellt

durch die Formel (II)

5
$$CH_2 = C - COO(CH_2)_n Si < \frac{R6}{R7}$$
 (II)

in welcher R₅ ein Wasserstoffatom oder einen
Methylrest darstellt, R₆, R₇ und R₈ jeweils für
Halogen, OH oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4
C-Atomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R₆, R₇ oder R₈ OH oder eine
Alkoxigruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6
darstellt.

In der Verbindung (1) sind Beispiele für Alkoxigruppen mit 1 bis 4 C-Atomen geradkettige oder
verzweigte Gruppen, wie z.B. Methoxi, Ethoxi, Propoxi, Butoxi und dgl. Beispiele für aliphatische
Kohlenwasserstoffgruppen sind geradkettige oder
verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen,
wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl,
Heptyl, Octyl u.a.
Methyl und Phenyl sind besonders bevorzugt als R₁

in der Verbindung (1). Bevorzugt als R₂, R₃ und R₄ sind Methoxi, Ethoxi, Propoxi, Butoxi und Hydroxi. Beispiele für bevorzugte Verbindungen (1) sind Methyltrimethoxisilan, Phenyltrimethoxisilan, Butyltrimethoxisilan, Methyltriethoxisilan, Methyltributoxisilan, Phenyltrisilanol, Methyltrisilanol und dgl., von denen Methyltrimethoxisilan, Phenyltrimethoxisilan, Phenyltrimethoxisilan,

35

trimethoxisilan und Phenyltrisilanol besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können allein oder in Kombination verwendet werden.

In der obigen Verbindung (2) steht R5 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R6, R7 und Ro repräsentieren jeweils Hydroxi, Alkoxi mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. n ist eine ganze Zahl von 1 bis 6. R6, R7 und Rg können alle gleich oder verschieden sein oder wenigstens eine dieser Gruppen kann von den anderen verschieden sein. Jedoch ist wenigstens eine dieser Gruppe Hydroxi oder Alkoxi. In der Verbindung (2) sind Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Alkoxigruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen diejenigen, die für die Verbindung (1) angeführt wurden. Methoxi, Ethoxi und Hydroxigruppen sind besonders bevorzugt als R6, R7 und R8 und n liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4. Beispiele für bevorzugte Verbindungen (2) sind

Y-Acryloxiethyltriethoxisilan,
Y-Methacryloxiethyltriethoxisilan,
Y-Methacryloxipropyltrimethoxisilan,
Y-Methacryloxipropyltriethoxisilan,
Y-Acryloxipropyltrimethoxisilan,

Y-Acryloxipropyltriethoxisilan,
Y-Acryloxipropyltrisilanol und dgl.

Besonders bevorzugt unter diesen Beispielen sind

Y-Acryloxiethyltriethoxisilan,
Y-Methacryloxiethyltriethoxisilan,
Y-Methacryloxipropyltrimethoxisilan,
5
Y-Methacryloxipropyltriethoxisilan und
Y-Acryloxipropyltrisilanol.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

Die Reaktion zwischen den Verbindungen (1) und (2) wird bewerkstelligt durch die dehydratisierende Kondensation der Hydroxylgruppen, die in diesen Verbindungen enthalten sind und/oder der Hydroxylgruppen, die auf die Hydrolyse der Alkoxigruppen dieser Verbindungen zurückzuführen sind. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen beinhaltet die Umsetzung zusätzlich zu der Dehydratisierungsreaktion eine dealkoholisierende Kondensation.

Falls die Verbindungen (1) oder (2) Halogenreste enthalten, wird die Reaktion zwischen (1) und (2) bewerkstelligt durch Dehydrohalogenierung.

obwohl die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmittel tel durchgeführt werden kann, ist es wünschenswert, die Reaktion in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel, in dem beide Verbindungen (1) und (2) löslich sind, durchzuführen. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z.B. Heptan, Toluol, Xylol, Octan und Testbenzin, Esterlösungsmittel, wie z.B. Ethylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Methylcellusolveacetat und Butylcarbitolacetat, Ketonlösungsmittel, wie z.B.

16

Methylethylketon, Methylisobutylketon und Diisobutylketon, alkoholische Lösungsmittel, wie z.B.
Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol und
Isobutanol, Etherlösungsmittel, wie z.B.
n-Butylether, Dioxan, Ethylenglykolmonomethylether und Ethylenglykolmonoethylether und dgl. Diese
Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

Wenn die Verbindungen (1) und (2) in Form einer Lösung verwendet werden, beträgt die Gesamtkonzentration dieser Verbindungen in der Lösung geeigneterweise wenigstens 5 Gew.-%.

Die Verbindungen (1) und (2) werden in geeigneter Weise bei Temperaturen von ungefähr 20 bis ungefähr 180°C, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 120°C, umgesetzt. Die Umsetzungsdauer beträgt geeigneterweise gewöhnlich ungefähr 1 bis ungefähr 40 Stunden.

Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Anwesenheit eines Polymerisationsinhibitors durchgeführt werden, der die Polymerisationsreaktion aufgrund von ungesättigten Bindungen in der Verbindung (2) effektiv verhindert. Beispiele für geeignete Inhi-

bitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und ähnliche Chinonverbindungen.

Das Reaktionssystem der Verbindungen (1) und (2)
für die Herstellung des Polysiloxan-Macromonomeren
kann Tetraalkoxisilan, Dialkyldialkoxisilan oder
dgl., welche in einer Menge von bis zu ungefähr 20
Mol-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbin-

dungen (1) und (2), eingesetzt werden, enthalten. Wenn R_2 , R_3 , R_4 , R_6 , R_7 und R_8 in den Verbindungen

(1) und (2) alle für Hydroxi stehen, ist es wünschenswert, die Reaktion in einem organischen. Lösungsmittel unter Erhitzen und Rühren zwecks 5 dehydratisierender Kondensation durchzuführen. Wenn weiterhin wenigstens eine der Verbindungen (1) und (2) an Si gebundene Alkoxigruppen aufweist, ist es bevorzugt, vor der Kondensation eine Hydrolyse durchzuführen. Die Durchführung der Hydrolyse wird erforderlich, wenn alle Gruppen R2, R₃, R₄, R₆, R₇ und R₈ Alkoxigruppen sind. Die Hydrolysereaktion und die Kondensationsreaktion können kontinuierlich in Anwesenheit von Wasser und einem Katalysator unter Erhitzen und Rühren durchgeführt werden. Die Wassermenge, die für diese Reaktion verwendet wird, liegt, obwohl sie nicht besonders begrenzt ist, vorzugsweise bei wenigstens ungefähr 0,1 Mol pro Mol Alkoxi. Bei Anwesenheit von weniger als 0,1 Mol Wasser tendieren die beiden Verbindungen dazu, weniger reaktiv zu werden. 20 Besonders bevorzugt wird die Verwendung eines großen Wasserüberschusses. In dem Falle, in dem die Kondensationsreaktion einen Alkohol liefert, der in Wasser schwer löslich ist, dient die Verwendung einer Kombination aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel dazu, das Reaktionssystem einheitlich zu machen. Bevorzugt für die Verwendung als wasserlösliches organisches Lösungsmittel sind die obenerwähnten alkoholischen Ester-, Ether- und Ketonlösungsmittel. Saure oder alkalische Katalysatoren können als Katalysatoren für die Hydrolysereaktion eingesetzt werden. Beispiele für geeignete saure Katalysatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure,

18

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure und dgl.
Beispiele für geeignete alkalische Katalysatoren
sind Natriumhydroxid, Triethylamin, Ammoniak und
dgl. Es ist vorteilhaft, den Katalysator in einer
Menge von ungefähr 0,0001 bis ungefähr 5 Gew.-%,
vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,2
Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen (1) und (2), einzusetzen.

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakromonomere a₁ zur Modifizierung des carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisats (A) beträgt weniger als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) ingesamt eingesetzten Monomeren (einschließlich a₁).

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakromonomeren a₁ zur Modifizierung des epoxidgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisats (B) beträgt weniger
als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz
besonders bevorzugt 0,05 bis weniger als 0,5
Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der
zur Herstellung des Copolymerisats (B) insgesamt
eingesetzten Monomeren (einschließlich a₁).

Dabei hat ein steigender Anteil von Polysiloxanmakromonomer bzw. -monomeren a₁ eine Abnahme der Überlackierbarkeit der resultierenden Beschichtungen, das Auftreten von Verlaufsstörungen sowie

in Trübung der Acrylatcopolymerisatlösung und der daraus hergestellten Überzugsmittel sowie eine Silikonisierung der Spritzanlage und damit Probleme beim Lackwechsel zur Folge.

Der jeweils günstigste Anteil von Polysiloxanmakromonomer(en) hängt daher von den gewünschten
Eigenschaften der Beschichtungen und damit vom Anwendungszweck ab. Die für den jeweiligen Anwendungszweck günstigste Einsatzmenge kann aber anhand weniger Versuche leicht ermittelt werden.

Zur Herstellung der carboxylgruppenhaltigen
Acrylatcopolymerisate (A) können zusammen mit den
Polysiloxanmakromonomeren alle üblicherweise eingesetzten Monomeren verwendet werden.
Bevorzugt eingesetzte Acrylatcopolymerisate (A)
sind erhältlich durch Copolymerisation von

- 20 a₁) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁,
- a₂) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%,
 eines oder mehrerer carboxylgruppenhaltiger,
 ethylenisch ungesättigter Monomerer,
- a₃) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe,
 - a₄) 0 bis 99,95 Gew.-*, bevorzugt 20 bis 60
 Gew.-*, eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter Monomerer,

5

- a₅) 0 bis 30 Gew.-*, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-*, eines oder mehrerer Monomerer mit mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und
- a₆) 0 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer anderer ethylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomerer,

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten a_1 bis a_6 jeweils 100 Gew.-% beträgt und wobei die Einsatzmengen der Komponenten a_2 und a_4 nicht beide gleichzeitig Null sein dürfen.

Falls dieses so hergestellte Copolymerisat Hydroxylgruppen enthält, kann es ggf. in einer weiteren Stufe mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt werden, wobei die Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wird, daß das entstehende Copolymerisat (A) die gewünschte Säurezahl aufweist.

Die als Komponente a₁ geeigneten Verbindungen sind die bereits obenbeschriebenen Polysiloxanmakromonomere.

Beispiele für geeignete carboxylgruppenhaltige
Monomere a₂ sind ungesättigte Carbonsäuren, wie

z.B. Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Isocroton-, Aconit-, Malein- und Fumarsäure, Halbester
der Malein- und Fumarsäure sowie β-Carboxiethylacrylat und Addukte von Hydroxialkylestern der
Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Carbonsäu-

reanhydriden wie z.B. der Phthalsäure-mono-2-methacryloyloxiethylester. Die Mengen der Komponente a₂ beträgt 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%.

Die Komponente a₃ ist eine monovinylaromatische Verbindung. Vorzugsweise enthält sie 8 bis 9 Kohlenstoffatome je Molekül. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Styrol, Vinyltoluole, «-Methylstyrol, Chlorstyrole, o-, m- oder p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxistyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und m-Vinylphenol. Bevorzugt werden Vinyltoluole sowie insbesondere Styrol eingesetzt. Die Menge an der Komponente a₃ beträgt 0 bis 40 Gew.-*, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-*.

Als Komponente a₄ kommen Hydroxialkylester

A \(\beta \)-ungesättigter Carbonsäuren mit primären oder
sekundären Hydroxylgruppen in Frage. Vorwiegend
werden Hydroxialkylester mit primären
Hydroxylgruppen eingesetzt, da sie in der polymeranalogen Reaktion mit dem Carbonsäureanhydrid
eine höhere Reaktivität aufweisen. Selbstverständlich können auch Mischungen von Hydroxialkylestern
mit primären Hydroxylgruppen und Hydroxialkylester
mit sekundären Hydroxylgruppen verwendet werden,
beispielsweise wenn man Hydroxylgruppen im
carboxylgruppenhaltigen Copolymer benötigt, z.B.
für die Einstellung der Verträglichkeit des
carboxylgruppenhaltigen Copolymers.

Beispiele für geeignete Hydroxialkylester &, & ungesättigter Carbonsäuren mit primären Hydroxylgruppen sind Hydroxiethylacrylat, Hydroxipropylacrylat, Hydroxibutylacrylat, Hydroxiamylacrylat, Hydroxiamylacrylat, Hydroxiamylacrylat, Hydroxioctylacrylat und die entsprechenden Methacrylate.

Als Beispiele für verwendbare Hydroxialkylester mit einer sekundären Hydroxylgruppe seien

2-Hydroxipropylacrylat, 2-Hydroxibutylacrylat,
3-Hydroxibutyacrylat und die entsprechenden Methacrylate genannt.

Selbstverständlich können jeweils auch die entsprechenden Ester anderer, α,β -ungesättigter
Carbonsäuren, wie z.B. der Crotonsäure und der
Isocrotonsäure eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise kann die Komponente a₄ zumin20 dest teilweise ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol
Hydroxiethylacrylat und/oder Hydroxiethylmethacrylat und durchschnittlich zwei Mol
E-Caprolacton sein.

25 Als Komponente a_5 können vorteilhaft Verbindungen der allgemeinen Formel

in der bedeuten:

$$X = 0$$
, NR' , S mit $R = H$, $Alkyl$, $Aryl$

23

n = 2 bis 8 verwendet werden.

Die Komponente as kann ein Umsetzungsprodukt mit einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindung, wobei Acrylsäure ausgeschlossen ist, und Glycidylmethacrylat sein. Weiterhin kommen mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte gesättigte und/oder ungesättigte Polycarbonsäuren oder mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte ungesättigte Monocarbonsäuren mit Ausnahme von Derivaten der Acrylsäure in Frage. Vorteilhafterweise werden die Komponenten a5 ausgewählt aus Produkten, die hergestellt werden aus Polyisocyanaten mit ungesättigten, polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Alkoholen oder Aminen, wie z.B. das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Hexamethylendiisocyanat mit 2 Molen Allylalkohol. Weiterhin kommen Diester von Polyethylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 1500, bevorzugt weniger als 1000, und (Meth) acrylsäure in Frage. 25

Beispiele für mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind Hexandioldimethacrylat, Glykoldimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Divinylbenzol und ähnliche Verbindungen.

Zum Aufbau des carboxylgruppenhaltigen Copolymerisats (A) können ggf. auch andere, ethylenisch un-

35

gesättigte copolymerisierbare Monomere a6 eingesetzt werden. Bei der Auswahl dieser Monomeren ist darauf zu achten, daß der Einbau dieser Monomeren a6 nicht zu unerwünschten Eigenschaften des Copolymerisats führt. So richtet sich die Auswahl der Komponente a6 weitgehend nach den gewünschten Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung in bezug auf Elastizität, Härte, Verträglichkeit und Polarität. Bevorzugt beträgt der Ge-halt an epoxidgruppenhaltigen Monomeren weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomermischung. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat (A) im wesentlichen epoxidgruppenfrei (< 0,1 Gew.-%).

Bevorzugt werden als Komponente a₆ Alkylester von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt.

Beispiele hierfür sind Methyl(meth)acrylat,

Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isopropylat, Iso

Geeignet als Komponente a_6 sind weiterhin andere ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie bei

25

spielsweise Alkoxiethylacrylate, Aryloxiethylacrylate und die entsprechenden Methacrylate, wie z.B. Butoxiethyl(meth)acrylat, Phenoxiethyl(meth)acrylat; ungesättigte Verbindungen mit tertiären Aminogruppen, wie z.B. N,N'-Diethylaminoethylmethacrylat, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, Vinylpyrrolin, Vinylchinolin, Vinylsisochinolin, N,N'-Dimethylaminoethylvinylether und 2-Methyl-5-vinylpyridin; Verbindungen wie z.B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrolein und Methacrolein.

Als Komponente a6 geeignet sind auch Vinylester von Monocarbonsäuren, bevorzugt Vinylester von in 15 C-Atomen je Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzen von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark 20 sauren Katalysators; die Olefine können Crackprodukte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfraktionen sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsauren, bei denen die Carboxylgruppe vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzt. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säuren mit Acetylen reagieren läßt.

Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 - 11 C-Atomen, die am K-C-Atom verzweigt sind. Besonders bevorzugt ist außerdem der Vinylester der p-Tertiärbutylbenzoesäure. Beispiele für weitere, geeignete Vinylester sind Vinylacetat und Vinylpropionat.

- Zur Herstellung der epoxidgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisate (B) können zusammen mit den Polysiloxanmakromonomeren ebenfalls alle üblicherweise
 eingesetzten Monomeren eingesetzt werden. Die
 Epoxidgruppen können dabei durch Verwendung
 epoxidgruppenhaltiger Monomerer in das Copolymerisat (B) eingeführt werden. Bevorzugt eingesetzte
 Copolymerisate (B) sind erhältlich durch Copolymerisation von
- e₁) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis weniger als 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁,
- e₂) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, eines oder mehrerer epoxidgruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter Monomerer,
- e₃) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%,
 eines oder mehrerer vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe,
 - e₄) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%,

eines oder mehrerer Monomerer mit mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und

- e₅) 0 bis 89,95 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomerer,
- wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten e₁ bis e₅ jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Beispiele für geeignete Monomere sind die bereits bei der Beschreibung des Copolymerisats (A) genannten Verbindungen.

- Die Copolymerisate (A) und (B) sind erhältlich durch Lösungspolymerisation der Monomeren. Die Polymerisation wird vorzugsweise unter Ausschluß von Sauerstoff, z.B. durch Arbeiten in einer Stickstoff-Atmosphäre, durchgeführt. Der Reaktor
- ist mit entsprechenden Rühr-, Heiz- und Kühleinrichtungen sowie mit einem Rückflußkühler, in dem
 flüchtige Bestandteile, wie z.B. Styrol, zurückgehalten werden, ausgerüstet.
- Die Polymerisationsreaktion wird bevorzugt bei Temperaturen von 90 bis 160°C, besonders bevorzugt 110 bis 140°C, unter Verwendung von Polymerisationsinitiatoren und ggf. Polymerisationsreglern durchgeführt.
- Geeignete radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylamylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,

2,2-Di-tert.-butylperoxibutan, tert.-Amylperbenzoat, 1,3-Bis(tert.-butylperoxiisopropyl)benzol, Diisopropylbenzolmonohydroperoxid und Diacylperoxide, wie z.B. Diacetylperoxid, Peroxiketale, wie z.B. 2,2-Di-(tert.-amylperoxi)-propan und Ethyl-3,3-di-(tert.-amylperoxi)-butyrat, thermolabile hochsubstituierte Ethanderivate, beispielsweise auf Basis silylsubstituierter Ethanderivate und auf Basis Benzpinakol. Weiterhin können auch aliphatische Azoverbindungen, wie beispielsweise Azobiscyclohexannitril, eingesetzt werden. Die Initiatormenge beträgt in den meisten Fällen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Monomerenmenge, sie kann ggf. aber auch höher liegen. Üblicherweise wird der Initiator, gelöst in einem Teil des für die Polymerisation eingesetzten Lösungsmittels, allmählich während der Polymerisationsreaktion zudosiert. Bevorzugt dauert der Initiatorzulauf etwa 1 bis 2 Stunden länger als der Monomerenzulauf, um so auch eine gute Wirkung während der Nachpolymerisationsphase zu erzielen. Werden Initiatoren mit nur einer geringen Zerfallrate, d.h. lange Halbwertszeit unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen eingesetzt, so ist es auch möglich, den Initiator vorzulegen.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchgeführt, da so Trübungen
der Polymerlösungen besser vermieden werden können. Als Regler eignen sich vorzugsweise Mercaptoverbindungen, wobei besonders bevorzugt Mercaptoethanol eingesetzt wird. Andere mögliche Regler

sind beispielsweise Alkylmercaptane, wie z.B.
t-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Phenylmercaptan, Octyldecylmercaptan, Butylmercaptan, Thiocarbonsäuren, wie etwa Thioessigsäure oder Thiomilchsäure.

Diese Regel werden in einer Menge von bis zu 2
Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Monomerenmenge, eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in
einem der Monomerenzuläufe gelöst und mit den
Monomeren zugegeben. Bevorzugt ist die zugegebene
Reglermenge zeitlich konstant.

- Die Polymerisation wird in einem organischen, gegenüber den eingesetzten Monomeren und ggf. gegenüber Carbonsäureanhydriden inerten, Lösemittel durchführt. Bevorzugt liegt der Polymerisationsfestkörper bei mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 60 und 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung. Beispiele für geeignete Lösemittel sind handelsübliche alkylierte aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Gemische mit einem Siedebereich von 150 bis 220°C, Xylol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, wie z.B. Butylacetat, Butylglykolacetat, Ethylethoxipropionat u.ä. sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe u.ä.
- Bevorzugt wird die Copolymerisation der Monomerkomponenten folgendermaßen durchgeführt:

In dem Reaktor werden zunächst mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, der insgesamt einzusetzenden Menge der Komponente a₁ zusammen mit einem Teil der insgesamt einzusetzenden Lösungsmittelmenge vorgelegt und auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die restliche Menge des Lösungsmittels wird – wie bereits beschrieben – vorzugsweise zusammen mit dem Katalysator allmählich zugefügt. Die ggf. noch vorhandene restliche Menge der Komponente a₁ sowie die übrigen Monomeren (Komponenten a₂ bis a₆) werden zudosiert.

Wenn zur Herstellung des Acrylatcopolymerisats (A) bzw. (B) Vinylester-Monomere eingesetzt werden, so werden bevorzugt mindestens 60 Gew.-*, besonders bevorzugt 100 Gew.-* der Gesamtmenge des Vinylesters ebenfalls in die Vorlage gegeben.

Dieses spezielle Polymerisationsverfahren fördert,
wie angenommen wird, die Copolymerisation und reduziert die Homopolymerisation der Einzelkomponenten. Zusätzlich werden Copolymerisate mit einem sehr niedrigen Restmonomerengehalt erhalten, die klare Lösungen mit einem hohen Festkörpergehalt ergeben.

25

Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate (A) weisen bevorzugt ein zahlenmittleres Moleku-largewicht von 5000 bis 25000 auf.

Das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat

(A) weist üblicherweise eine Säurezahl von 40 bis
150 mgKOH/g, bevorzugt von 60 bis 120 mgKOH/g,
auf. Das Copolymerisat (A) kann außerdem noch
Hydroxylgruppen und/oder tertiäre Aminogruppen

enthalten. Bevorzugte Acrylatcopolymerisate (A) weisen eine Aminzahl von 0 bis 100 mgKOH/g, bevorzugt von 10 bis 70 mgKOH/g, und eine OH-Zahl von 0 bis 110 mgKOH/g, bevorzugt von 20 bis 90 mgKOH/g, auf.

Die zur Härtung der Überzugsmittel erforderlichen Carboxylgruppen können zumindest teilweise durch Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Monomeren beim Aufbau der Acrylatcopolymerisate (A) eingeführt werden. Es ist aber auch möglich, zumindest einen Teil der Carboxylgruppen des Copolymers durch Addition von Carbonsäureanhydriden an hydroxylgruppenhaltige Copolymere einzuführen.

Die für die Reaktion mit den Carbonsäureanhydriden eingesetzten Copolymerisate weisen dabei üblicherweise eine OH-Zahl von 40 bis 250 mgKOH/g, bevorzugt von 80 bis 140 mgKOH/g, auf.

Für die Addition an die hydroxylgruppenhaltigen Copolymeren geeignete Carbonsäureanhydride sind die Anhydride von aliphatischen, cycloaliphati
schen und aromatischen gesättigten und/oder ungesättigten Di- und Polycarbonsäuren wie beispielsweise die Anhydride der Phthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Glutarsäure, Trimellithsäure und Pyromellithsäure sowie deren halogenierte oder alkylierte Derivate.

Bevorzugt eingesetzt werden Anhydride der Phthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäure sowie 5-Methylhexahydrophthalsaureanhydrid.

Die Umsetzung der hydroxylgruppenhaltigen Copoly-5 meren mit den Carbonsäureanhydriden erfolgt bei Temperaturen von 100 bis 140°C in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise tertiären Aminen.

Enthalten die hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisate dagegen tertiäre Aminogruppen - beispielsweise durch Verwendung von Monomeren mit tertiären
Aminogruppen oder durch vorangegangene Umsetzung
der hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisate mit
Verbindungen V, die pro Molekül durchschnittlich

0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1, freie Isocyanatgruppe
und mindestens 1 tertiäre Aminogruppe enthalten -,
so kann auf einen Katalysator verzichtet werden,
und die Reaktion kann bei niedrigen Temperaturen
von 50 bis 130°C durchgeführt werden.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn in das carboxylgruppenhaltige Copolymer tertiare Aminogruppen eingebaut werden, da sie eine nachfolgende Vernetzung des Carboxylgruppen enthaltenden Polymerisats mit Epoxidgruppen katalysieren und so die Einbrenntemperaturen von Beschichtungsmitteln auf Basis dieser Polymerisate erniedrigt werden.

Enthält das Copolymer tertiäre Aminogruppen, muß
30 bei der Addition von ungesättigten Carbonsäureanhydriden, wie z.B. bei der Addition von Maleinsäureanhydrid, darauf geachtet werden, daß keine
Lösungsmittel eingesetzt werden, die unter Katalyse der tertiären Stickstoffgruppen mit dem unge-

sättigten Carbonsäureanhydrid reagieren. Nicht verwendbar sind daher beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Butylacetat sowie andere acety1 lierende Lösungsmittel. Verwendet werden können Kohlenwasserstoffe und polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, n-Methylpyrrolidon etc.

Bevorzugt werden die tertiären Aminogruppen durch Umsetzen des hydroxyl- und carboxylgruppenhaltigen Polymerisats mit Verbindungen V, die pro Molekül durchschnittlich 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1, freie Isocyanatgruppe und mindestens 1 tertiäre Aminogruppe enthalten, eingeführt. Es ist aber auch möglich, das hydroxylgruppenhaltige Copolymerisat zunächst mit den Verbindungen V umzusetzen und dann erst die Carboxylgruppen durch Umsetzen mit einem Carbonsäureanhydrid in das Copolymer einzuführen. In diesem Fall kann - wie bereits ausgeführt - die Umsetzung mit dem Anhydrid bei niedrigen Temperaturen erfolgen.

Die Menge der Verbindung V wird dabei so gewählt,
daß das entstehende Harz eine Aminzahl von bis zu
100 mgKOH/g aufweist. Sollen die Copolymerisate in
Beschichtungsmitteln eingesetzt werden, die bei
Raumtemperatur gehärtet werden, wird eine höhere
Aminzahl von 10 bis 70 mgKOH/g eingestellt.

Die zur Einführung der tertiären Aminogruppe verwendeten Verbindungen V werden hergestellt, indem Diisocyanate oder Polyisocyanate mit einem stöchiometrischen Unterschuß an einem tertiären Amin umgesetzt werden. Geeignet für diese Umsetzung sind tertiäre Amine der allgemeinen Formel NR₁R₂R₃, wobei R₁ bevorzugt einen Alkanolrest oder einen anderen hydroxylgruppenhaltigen Rest bedeutet und R₂ bzw. R₃ Alkyl- oder Cycloalkylreste darstellen können. Bevorzugt sind Dialkylalkanolamine, wie z.B. Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin sowie deren höhere Homologe bzw. Isomere.

Als Di- oder Polyisocyanate sind beispielsweise geeignet:

Aromatische Isocyanate, wie z.B. 2,4-, 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Gemische, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, m-Phenylen-, p-Phenylen-, 4,4'-Diphenylen-, 1,5-Naphthalin-, 1,4-Naphthalin, 4,4'-Toluidin-, Xylylendiisocyanat sowie substituierte aromatische Systeme, wie z.B. Dianisidindiisocyanate, 4,4'-Diphenyletherdiisocyanate oder Chlorodiphenylendiisocyanate und höherfunktionelle aromatische Isocyanate, wie z.B. 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 4,4', 4"-Triisocyanattriphenylmethan, 2,4,6-Triisocyanatotoluol und 4,4'-Diphenyldimethylmethan-2,2', 5,5'-tetraisocyanat; cylcoaliphatische Isocyanate, wie z.B. 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cylcohexan-, 1,2-Cyclohexanund Isophorondiisocyanat; aliphatische Isocyanate, wie z.B. Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen-, Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat und Trishexamethylentriisocyanat.

Vorzugsweise werden Diisocyanate mit unterschied-

lich reaktiven Isocyanatgruppen eingesetzt, wie z.B. Isophorondiisocyanat.

Die Umsetzung zwischen dem Amin und dem Isocyanat erfolgt bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 20 bis 50°C. Die Mengenverhältnisse der Reaktionspartner werden so gewählt, daß die gebildete Verbindung V 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1, freie Isocyanatgruppen enthält.

Zusätzlich zu den oder statt der carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisate (A) können die erfindungsgemäßen Überzugsmittel ggf. noch weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze enthalten. Geeignet sind hierfür alle üblicherweise in Überzugsmitteln eingesetzten Harze. Die Auswahl dieser Harze richtet sich weitgehend nach den gewünschten Eigenschaften der Überzugsmittel in bezug auf Elastizität, Härte, Verträglichkeit, Polarität u.ā. Bevorzugt werden als Komponente C Harze mit einer Säurezahl von 10 bis 160 mgKOH/g, besonders bevorzugt von 20 bis 120 mgKOH/g, eingesetzt. Ggf. können auch die Harze C zusätzlich tertiäre Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen enthalten. Bevorzugt weisen die Harze C Aminzahlen von 0 bis 90 mgKOH/g und/oder OH-Zahlen von 0 bis 250 mgKOH/g auf. 30

Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen Überzugsmitteln als Bindemittel eine Mischung aus

10 bis 95 Gew.-*, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-*, der
Komponente (A) und 90 bis 5 Gew.-*, bevorzugt 10
bis 60 Gew.-*, mindestens eines carboxyl- und aminogruppenhaltigen Polyesters (Komponente C) mit
einer Säurezahl von 10 bis 160, bevorzugt 20 bis
120 mgKOH/g, und einer Aminzahl von 0 bis 90, vorzugsweise 10 bis 60 mgKOH/g eingesetzt. Die Summe
der Gewichtsanteile der Komponente (A) plus (C)
ergibt dabei jeweils 100 Gew.-*. Bei niedrigen Anteilen der Komponente (A) werden als Komponente
(A) Copolymerisate mit einem relativ hohen Anteil
al eingesetzt.
Der Polyester ist erhältlich durch Umsetzung von

- P1) Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden, ggf.
 zusammen mit Monocarbonsäuren,
 - P2) Polyolen, ggf. zusammen mit Monoolen, und ggf.

P4) einer mit dem Reaktionsprodukt aus P1, P2 und

- 20 P3) weiteren modifizierenden Komponenten und ggf.
- ggf. P3 reaktionsfähigen Komponente,

 mit der Maßgabe, daß das Endprodukt tertiäre Aminogruppen enthält, die aus der Komponente P1
 und/oder P2 und/oder P4 stammen.
- Geeignete Polycarbonsäuren (Komponente P1) zur

 Herstellung der Polyester sind beispielsweise
 Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure,
 Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, En-

domethylentetrahydrophthalsäur , 1,1,3-Trimethyl-3-phenylindan-4,5-dicarbonsäure, Trimellithsäure sowie Anhydride der genannten Säuren, sofern diese 5 existieren.

Für die Herstellung von Polyestern mit möglichst niedriger Farbzahl ist die Verwendung von aliphatischen und cycloaliphatischen Polycarbonsäuren bzw. von deren Anhydriden, die nicht nach dem Oxo-Prozeß hergestellt werden, bevorzugt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Cylcohexandicarbonsäure, da sie zu farblosen Polymeren führt, die außerdem zugleich zu einer guten Trocknung und Härteentwicklung im Lackfilm führen. Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert. Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren natürlich vorkommender öle.

Als Komponente P1 (Carbonsäurekomponente) können in einer bevorzugten Ausführungsform u.a. oder ausschließlich Aminocarbonsäuren mit mindestens einer tert. Aminogruppe verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Pyridin-2-carbonsäure, Pyridin-3-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure und Pyridin-2,6-dicarbonsäure. Bevorzugt wird hierbei die Nicotinsäure, also Pyridin-3-carbonsäure, verwendet, weil dies bezüglich der Katalysierung der Säure/Epoxid-Reaktion eine sehr reaktive Aminocarbonsäure ist.

Als Komponente P1 kann auch vorteilhafterweise das

Reaktionsprodukt eines Aminoalkohols mit mindestens einer tert. Aminogruppe und eines Polycarbonsäureanhydrids verwendet werden. Als Beispiel hierfür sei das Reaktionsprodukt aus 2-Hydroxiethylpyridin mit Phthalsäureanhydrid genannt.

Weiterhin kann als Komponente P1 das Reaktionsprodukt aus einem Polyamin mit mindestens einer tertiären und mindestens einer primären oder sekundären, bevorzugt sekundären, Aminogruppe und einem Polycarbonsäureanhydrid verwendet werden.

Geeignete Alkoholkomponenten P2 zur Herstellung
des Polyesters sind mehrwertige Alkohole, wie
Ethlyenglykol, Propandiole, Butandiole, Pentandiole, Hexandiole, Neopenylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol,
Ditrimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Trishydroxiethylisocyanurat, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, gegebenenfalls zusammen mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise
Butanol, Octanol, Laurylalkohol, ethoxilierten
bzw. propoxilierten Phenolen.

Als Alkoholkomponente P2 können bevorzugt u.a.
oder auch ausschließlich Aminoalkohole mit mindestens einer tert. Aminogruppe verwendet werden.
Als Beispiel hierfür seien 2-Hydroxiethylpyridin,
Dimethylaminopropanol, Methyldiethanolamin,
Methyldipropanolamin und Dihydroxiethylanilin genannt. Ebenfalls bevorzugt werden als Alkoholkom-

- gesetzt werden, welches dann als Alkoholkomponente weiter eingesetzt wird.
- Weitere zum Aufbau des Polyesterharzes geeignete Komponenten Pl bis P2 sind der deutschen Patentanmeldung 36 29 470 zu entnehmen.

Wichtig ist in jedem Fall, daß das erhaltene End10 produkt eine Säurezahl im Bereich von 10 bis 160,
bevorzugt von 20 bis 120, und eine Aminzahl im Bereich von 0 bis 90, bevorzugt 10 bis 60, aufweist.
Durch Zugabe von Antioxidantien oder Reduktionsmitteln, wie z.B. unterphosphorige Säure, wird
eine zu starke Verfärbung der Produkte während der
Kondensation vermieden.

Die Herstellung der Carboxyl- und tertiäre Aminogruppen enthaltenden Polyester und Acrylate erfolgt aus den genannten Verbindungen in üblicher Weise.

Für alle zweistufigen Varianten, bei denen ein cyclisches Säureanhydrid an ein hydroxylgruppenhaltiges Polymer addiert wird, ist es bevorzugt, die Anlösung des Harzes nach der Addition nicht mit primären, sondern mit sekundären oder tertiären Alkoholen durchzuführen, um so die als Nebenreaktion ablaufende Alkoholyse der Halbesterbindung zurückzudrängen.

Als Vernetzungsmittel für die Reaktion mit den Carboxylgruppen des Copolymerisats (A) und/oder des Harzes (C) enthält das erfindungsgemäße Über-

- zugsmittel mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül. Die Einsatzmengen an Bindemittel und Härter werden dabei üblicherweise so gewählt, daß das Verhältnis der Säuregruppen des Bindemittels (Komponente (A) und/oder Komponente (C)) zu den Epoxidgruppen des Härters (Komponente (B) und/oder (D)) im Bereich von 0,3: 1 bis 3: 1 liegt.
- Die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel plus Härter (ohne Lösungsmittelanteil) liegt üblicherweise zwischen 30 und 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels.
- Als Vernetzerkomponente werden die Komponente (B)
 und/oder (D) eingesetzt. Besonders bevorzugte
 überzugsmittel enthalten neben den carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten (A) und ggf.
 weiteren carboxylgruppenhaltigen Harzen (C) als
 Vernetzer die Epoxidharze (D).
 Die als Vernetzer geeigneten epoxidgruppenhaltigen
 Acrylatcopolymerisate (B) sind bereits auf den
 Seiten 26 bis 27 der vorliegenden Beschreibung beschrieben.
- Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate
 (B) weisen bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 800 bis 2200 auf. Das Epoxidāquivalentgewicht der Copolymerisate (B) liegt bevorzugt
 zwischen 250 und 550.

Beispiele für die als Komponente (D) eingesetzten Epoxidharze sind Verbindungen mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül, z.B. Kondensationspro-

dukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, cycloaliphatische Bisepoxide, die den Formeln (I) und (II) entsprechen:

5

$$0 < \bigcup_{i} C - D - CH_2 \bigcup_{i} 0$$

10

15
$$0 < CH_2 - 0 - CH_2 - CH_$$

20

$$R = H_1 CH_3$$

Weiterhin als Komponente (D) geeignet sind beispielsweise Epoxidierungsprodukte natürlich vorkommender Fette, Öle, Fettsäurederivate, modifizierte Öle sowie epoxidierte Polybutadiene, die durch Reaktion von handelsüblichen Polybutadienölen mit Persäuren bzw. organischen Säure-H₂O₂-Mischungen entstehen, epoxidgruppenhaltige Novolake, Glycidylether eines mehrwertigen Alkohols, z.B. Ethylenglykoldiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether und Pentaerythritpolyglycidylether und niedermolekulare

ś.,

Ç.

Acrylatharze mit seitenständigen Oxirangruppen.

Des weiteren können auch vorteilhaft als Vernetzungsmittel (D) Umsetzungsprodukte von hydroxylgruppenhaltigen Polyepoxiden mit Dider Polyisocyanaten eingesetzt werden, wie sie z.B. durch Umsetzung OH-funktioneller Epoxide, wie z.B. vor Sorbitolpolyglycidylethern, mit Isophorondiisocyanat entstehen.

Ebenfalls als bevorzugte Vernetzungsmittel (D)
eingesetzt werden polare Epoxide, beispielsweise
auf der Basis eines Umsetzungsproduktes von Melaminharzen mit Acrylamid unter anschließender
Epoxidierung der Acryl-Doppelbindung. Beispielhaft
für diese Substanzklasse sei das Handelsprodukt
Santolink LSE 4103 der Firma Monsanto genannt, bei
dem das Epoxidharzgrundgerüst ein zweikerniges
Melamin ist, das Molekulargewicht bei ca. 1200
liegt und das Epoxid-Äquivalentgewicht bei ca. 300
liegt.

Ggf. kann ein Vernetzungskatalysator zur Katalyse
der Carboxi-Epoxi-Reaktion verwendet werden. Hierbei eignen sich besonders tertiäre Amine, quartäre
Ammoniumverbindungen, wie z.B. Benzyltrimethylammoniumchlorid, spezielle Chromverbindungen sowie
Zinnverbindungen. Selbstverständlich erübrigt sich
der Einsatz eines Vernetzungskatalysators in den
meisten Fällen, bei denen bereits tertiäre Aminogruppen in das Acrylatcopolymerisat eingebaut
sind. Durch den Einsatz eines internen oder externen Vernetzungskatalysators werden tiefere Ein-

brennt mperaturen und kürzere Einbrennz iten erreicht. Vorzugsweise wird der Vernetzungskatalysator in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Epoxidkomponente, verwendet.

Für die erfindungsgemäßen Überzugsmittel geeignete Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Xylol, Butanol, Ethylacetat, Butylacetat, Pentylacetat,

Glutarsäuredimethylester, Bernsteinsäuredimethylester, 1-Methoxipropyl-2-acetat,

2-Ethylhexanol, Ethylenglykoldiacetat, Ethylenglykolmonoethyl- und -butylether oder deren Acetate,

Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Aromaten enthaltende Benzine, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Acetoxiglykolsäurebutylester.

Diese Lösemittel können einzeln oder auch als 20 Mischung verschiedener Lösemittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können außerdem gegebenenfalls Pigmente sowie Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Geeignete Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind beispielsweise Füllstoffe, wie z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl, Asbestmehl, Bariumsulfat, Silikate, Glasfasern und Antiabsetzmittel, wie beispielsweise fein verteilte Kieselsäure, Bentonit, kolloide Silikate und dergleichen; Verlaufsmittel, Silikonöle, Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäureester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mattierungsmittel, UV-Absorber und Lichtschutzmittel.

Die Pigmente und Füllstoffe werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels, eingesetzt. Die Einsatzmenge der Hilfs- und Zusatzstoffe beträgt üblicherweise 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels. Der Lösemittelgehalt der Überzugsmittel beträgt gewöhnlich von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels. Der Anteil an Bindemittel plus Härter beträgt im allgemeinen 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels.

- Die Herstellung der erfindunggemäßen Überzugsmittel erfolgt in bekannter Weise durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Bestandteile.
- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel erfolgt bevorzugt durch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Acrylatcopolymerisat (A) und/oder (B) durch Lösungspolymerisation bei Temperaturen zwischen 90 und 160 °C, bevorzugt zwischen 110° und 140°C, hergestellt wird, indem
 - 1.) mindestens 10 Gew.-% der Gesamtmenge des Polysiloxanmakromonomers a₁ vorgelegt werden und
- 2.) die anderen Monomeren und der ggf. vorhandene Rest des Polysiloxanmakromonomers a₁ zudosiert werden.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können durch

Spritzen, Fluten, Tauchen, Walz n, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu einem festhaftenden Überzug gehärtet wird.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich - wenn durch entsprechende Wahl der Härterkomponente - niedrige Härtungstemperaturen zwischen ca. 10°C und 130°C, bevorzugt ≤ 80°C, angewandt werden können (s.o.) - für die Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugen sowie insbesondere für die Verwendung als Deck- und Klarlack, aber auch als Grundierung und Füllermaterial. Sie eignen sich insbesondere auch als Klarlack über einer Basisschicht einer Metallic-Mehrschichtlackierung.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und 20 Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

 Herstellung verschiedener carboxylgruppenhaltiger Acrylatcopolymerisate (A)

Die Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A) erfolgte jeweils in einem 4-Liter-Edelstahlpolymerisationskessel mit Rührer, Rückflußkühler, zwei Monomerenzuläufen und einem Initiatorzulauf. Die jeweils angegebenen Komponenten werden eingewogen und dann die Vorlage auf 110°C aufgeheizt.

Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig begonnen, innerhalb von 3 h werden die beiden Mono-

merenzuläufe gleichmäßig zudosiert, innerhalb von 4 h wird der Initiatorzulauf zudosiert. Während 5 der Polymerisation wird die Temperatur im Kessel auf 108 - 110°C gehalten. Danach wird noch 2 h nachpolymerisiert. Die so erhaltene Acrylatharzlösung hat einen Festkörper von 50 %.

Es werden anschließend die entsprechenden Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPSA) zugegeben (siehe Tabelle) und bei 110°C an das Acrylatharz addiert. Nachdem die Säurezahlbestimmung in wäßriger und alkoholischer KOH gleiche Werte ergibt, wird mit sek. Butanol auf 50 % Festkörpergehalt verdünnt.

Als Siloxanmakromonomer wurde das Handelsprodukt
Marubeni® AK 5 der Firma Toagosei Chemical
Industries Co., LTD. eingesetzt. Es weist ein zahlenmittleres Molekulargewicht von ca. 5000 und im

Mittel eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung
pro Molekül auf.

Tabelle:

25

Beispiel	Al	A2	A3	A4	A5	A6	A7	AB
Gehalt	309,8	178,8	310,3	310,2	324,	7 315,	5 313,	8 104,6
(Teile)								

30 HHPSA

```
1.1. Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A1)
   Vorlage:
 5
         Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni<sup>R</sup> AK5)
   552,2 Teile Butylacetat
   552,2 Teile Xylol
10 Monomerenzulauf A:
         Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
   130
         Teile Ethylhexylacrylat
   130
         Teile Hydroxibutylacrylat
   195
   312
         Teile n-Butylacrylat
15
   Monomerenzulauf B:
         Teile Hexandioldimethacrylat
   208
         Teile Hydroxiethylmethacrylat
   195
20
   130 Teile Styrol
     6,5 Teile Mercaptoethanol
     0,7 Teile Triisodecylphosphit
  Initiatorzulauf:
         Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
   130
         Teile Butylacetat
   130
         Teile Xylol
30
   Viskosität (original): >40 dPa s (23°C)
   Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 67,5/71,1 mgKOH/g
```

```
1.2 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A2)
   Vorlage:
    22,7 Teile Siloxanmakromonomer (Maruben AK5)
   596,1 Teile Butylacetat
   596,1 Teile Xylol
10
   Monomerenzulauf A:
         Teile Hydroxibutylacrylat
   195
   173,3 Teile Ethylhexylacrylat
15 355,3 Teile n-Butylacrylat
   Monomerenzulauf B:
   208 Teile Hexandioldimethacrylat
   173,3 Teile Cyclohexylmethacrylat
   185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat
     6,5 Teile Mercaptoethanol
     0,65 Teile Triisodecylphosphit
25 Initiatorzulauf:
    33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
    67,6 Teile Butylacetat
    67,6 Teile Xylol
30
   Viskositāt (original): 3,0 dPa s (23°C)
```

Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 75,5/80,4 mgKOH/g

```
1.3 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A3)
   Vorlage:
   596,1 Teile Butylacetat
   596,1 Teile Xylol
   Monomerenzulauf A:
10
    65
          Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
         Teile Hydroxibutylacrylat
   195
   162,5 Teile Ethylhexylacrylat
   312
          Teile n-Butylacrylat
15
   Monomerenzulauf B:
          Teile Hexandioldimethacrylat
   208
   162,5 Teile Cyclohexylmethacrylat
20 185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat
    22,8 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)
     6,5 Teile Mercaptoethanol
     0,7 Teile Triisodecylphosphit
25 Initiatorzulauf:
    33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
    67,6 Teile Butylacetat
    67,6 Teile Xylol
30
   Viskosität (original): 11,0 dPa s (23°C)
   Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 74,7/71,2 mgKOH/g
```

```
1.4 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A4)
    Vorlage:
    596,1 Teile Butylacetat
    596,1 Teile Xylol
    Monomerenzulauf A:
 10
    195 Teile Hydroxibutylacrylat
    173,3 Teile Ethylhexylacrylat
    355,3 Teile n-Butylacrylat
 15 Monomerenzulauf B:
    208 Teile Hexandioldimethacrylat
    173,3 Teile Cyclohexylmethacrylat
    185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat
    22,7 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)
 20
      6,5 Teile Mercaptoethanol
      0,65 Teile Triisodecylphosphit
    Initiatorzulauf:
ຸ 25
     33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
     67,6 Teile Butylacetat
     67,6 Teile Xylol
 30 Viskositāt (original): 2,4 dPa s (23°C)
    Sāurezahl (wāßrig/alkoholisch): 72,4/70,9 mgKOH/g
```

```
1.5 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A5)
   Vorlage:
 5
    32,5 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)
   546,9 Teile Butylacetat
   546,9 Teile Xylol
10
   Monomerenzulauf A:
          Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
   130
   195
          Teile Hydroxibutylacrylat
15 305,5 Teile n-Butylacrylat
          Teile Ethylhexylacrylat
   130
   Monomerenzulauf B:
          Teile Hexandioldimethacrylat
   208
20
   195
          Teile Hydroxiethylmethacrylat
   123,5 Teile Styrol
     6,5 Teile Mercaptoethanol
     0,7 Teile Triisodecylphosphit
25
   Initiatorzulauf:
          Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
    65
   130
          Teile Butylacetat
30 130
          Teile Xylol
   Viskosität (original): thixotrop
   Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 76,8/78,1 mgKOH/g
```

```
1
1.6 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A6)

5
Vorlage:
81,3 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni<sup>®</sup> AK5)
531,9 Teile Butylacetat
```

Monomerenzulauf A:

10 531,9 Teile Xylol

15 130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
195 Teile Hydroxibutylacrylat
295,8 Teile n-Butylacrylat
130 Teile Ethylhexylacrylat

20 Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat
195 Teile Hydroxiethylmethacrylat
113,5 Teile Styrol
25 6,5 Teile Mercaptoethanol
0,7 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

30 65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
130 Teile Butylacetat
130 Teile Xylol

Viskositāt (original): >40 dPa s

```
Saurezahl (wäßrig/alkoholisch): 79,1/78,7 mgKOH/g

1.7 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A7)

(Vergleich)
```

Vorlage:

162,5 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)

10 503,5 Teile Butylacetat
503,5 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

15
130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
195 Teile Hydroxibutylacrylat
279,5 Teile n-Butylacrylat
130 Teile Ethylhexylacrylat

20 Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat
195 Teile Hydroxiethylmethacrylat
25 97,5 Teile Styrol
6,5 Teile Mercaptoethanol
0,7 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

30
65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
130 Teile Butylacetat
130 Teile Xylol

.....

56

Viskositāt (original): >40 dPa s (23°C) Sāurezahl (wāßrig/alkoholisch): 70,2/69,9 mgKOH/g

5 1.8 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A8)
(Vergleich)

Vorlage:

10 231,9 Teile Butylacetat 231,9 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

15

- 50 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat
- 75 Teile Hydroxibutylacrylat
- 120 Teile n-Butylacrylat
- 50 Teile Ethylhexylacrylat

20

Monomerenzulauf B:

- 80 Teile Hexandioldimethacrylat
- 75 Teile Hydroxiethylmethacrylat
- 25 50 Teile Styrol
 - 2,5 Teile Mercaptoethanol
 - 0,25 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

30

- 13 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)
- 26 Teile Butylacetat
- 26 Teile Xylol

Viskosität (original): >26 dPa s (23°C) Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 75/77 mgKOH/g

5 2. Herstellung eines Polyesterharzes

In einem 4-Liter-Polykondensationskessel mit Rührer, dampfbeheizter Kolonne und Wasserabscheider werden 488 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid, 515 Teile 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 752 Teile Trimethylolpropan, 72,5 Teile Neopentylglykol, 82,8 Teile Methyldiethanolamin, 200 Teile Isononansäure, 77 Teile Benzoesäure, 88 Teile Xylol und 1,14 Teile Triisodecylphosphit gegeben und langsam aufgeheizt. Es wird bei einer Temperatur von max. 190°C bis zu einer Säurezahl von 20 mgKOH/g und einer Viskosität von 2,0 dPas (50 %ig in Butylglykol) kondensiert, anschließend wird gekühlt und bei 130°C mit 886 Teilen Xylol angelöst. Nach weiterem Kühlen auf 50°C werden nun zu dieser Lösung 321,3 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1,12 Teile Triisodecylphosphit gegeben. Die Addition des Anhydrides erfolgt bei max. 50°C bis eine Säurezahl von 68 mgKOH/g und eine Viskosität von 2,4 25 dPas (50 %ig in Butylglykol) erreicht ist. Danach wird mit 377 Teilen Xylol und 147 Teilen sek. Butanol angelöst.

Der so erhaltene Polyester hat einen Festkörper von 61,5 %, eine Säurezahl von 68 mgKOH/g und eine 30 Viskosität von 13,5 dPas (original).

Herstellung einer Härterlösung 1

63,8 Teile eines handelsüblichen, aliphatischen Epoxidharzes mit einem Molgewicht von ca. 1200 und einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 250 - 550 auf der Basis eines zweikernigen Melaminharzes, umgesetzt mit Acrylamid und anschließender Epoxidierung der Acryl-Doppelbindungen (Handelsprodukt Monsanto LSE 4114 der Firma Monsanto) und 36,2 Teile Methoxipropanol werden gemischt.

Herstellung einer Lackverdunnung 1

50 Teile Methoxipropanol, 25 Teile 1-Methoxipropylacetat-2 und 25 Teile n-Butanol werden gemischt.

Beispiele 1 bis 6

53 Teile der Copolymerisatlösungen Al oder A2 oder A3 oder A4 oder A5 oder A6, 27 Teile des Polyesterharzes 1, 1 Teil eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis Benztriazol (Handelsprodukt Tinuvin^R 900 der Firma Ciba Geigy), 1 Teil eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch gehinderten Amins (Handelsprodukt Tinuvin^R 440 der Firma Ciba Geigy) und 18 Teile Methoxipropanol werden nacheinander mit einem Dissolver verrührt.

4

Kurz vor der Applikation des Klarlackes werden 50 Teile der Härterlösung 1 und 30 Teile Lackverdünnung 1 zugemischt. Die Zusammensetzung der Klarlacke ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die so hergestellten Lackmischungen wurden als Klarlack nach dem Naß-in-Naß-Verfahren auf einen handelsüblichen konventionellen Silbermetallic-Basislack (Basis Polyesterharz, Melaminharz und Celluloseacetobuty-rat, Handelsprodukt AE 54 der Firma BASF Lacke + Farben AG; Trockenfilmschichtdicke 20 ± 5 μm) mit einer Trockenfilmschichtdicke von 50 ± 10 μm appliziert.

Die so erhaltenen Beschichtungen wurden sofort auf Trocknung geprüft (berührtrocken). Für die weiteren Prüfungen wurden zunächst alle Tafeln 1 h bei Raumtemperatur und 30 min bei 60°C getrocknet.

Nach 24 h weiterer Trocknung bei Raumtemperatur wurde die Pendelhärte nach König, die Benzinfestigkeit mit Hilfe des Gasspilltestes sowie die Haftung mit Hilfe des Abklebetestes bestimmt. Nach 7-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden die Elastizität mittels der Erichsen-Tiefung, die Witterungsbeständigkeit mit Hilfe des Volvo-Tests sowie die Kratzfestigkeit der resultierenden Beschichtungen bestimmt. Ferner wurden die in Tabelle 3 angegebenen Prüfungen durchgeführt.

25 Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Die Herstellung, Applikation, Aushärtung und Prüfung der Klarlacke der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 erfolgte analog zu den Beispielen 1 bis 6. Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 1 unterscheidet sich von denen der Beispiele 1 bis 6 lediglich dadurch, daß statt eines erfindungsgemäßen Copolymerisats (A) nun ein siloxangruppenhaltiges Copoly-

merisat (A7) mit einem zu hohen Gehalt an Polysiloxanmakromonomer a₁ eingesetzt wurde.

Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 2 unterscheidet sich von denen der Beispiele 1 bis 6 dadurch,
daß statt eines erfindungsgemäßen Copolymerisats
(A) nun ein siloxangruppenfreies Copolymerisat
(A8) eingesetzt wurde. Ferner ist der Zusatz von
0,01 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klarlackes einschließlich Härterlösung 1 und Verdünnung 1, eines Fluortensids als Verlaufsmittels erforderlich.

Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 3 unterscheidet sich von denen der Beispiele 1 bis 6 dadurch,
daß statt eines erfindungsgemäßen Copolymerisats

daß statt eines erfindungsgemäßen Copolymerisats

(A) nun ein siloxangruppenfreies Copolymerisat

(A8) eingesetzt wurde. Ferner wurden dem Klarlack

0,1 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klarlackes, eines handelsüblichen Silikon-Additivs

(Handelsprodukt Tegoglide 410 der Firma

Tegochemie Essen) zugesetzt.

Die Zusammensetzung der Klarlacke ist in Tabelle 2 angegeben. Die Prüfergebnisse der Beschichtungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

25

30

35	30	25	20		15		10		5	1	
Tabelle 1: Zusammensetzung (in Gew%) und Kennzahlen der Copolymerisate Al bis	ısammensetzu	ing (in Gew	pun (%	Kennza	hlen	der Co	polyme	risate	Al bìs	A8	
•••											" <u>.</u>
			A1	A2	A 3	A4	A5	/A6	A7	A8	
Dimethylaminoethylmethacrylat	oethylmethac	rylat	10,01	-	5,0	'	10,0 10,0	10,0	10,0 10,0	10,0	
Ethylhexylacrylat	rylat		10,01	13,3	13,3 12,5	13,3	13,3 10,0 10,0	110,0	0,01 0,01	0,01	
Hydroxibutylacrylat	acrylat		14,9	15,0	15,0 15,0	15,0	15,0 15,0 15,0	115,0	115,0 15,0	15,0	_
n-Butylacrylat	it		[23,9]	27,4	27,4 24,0	27,4	23,5	27,4 23,5 22,75	21,5 24,0	24,0	_
Hexandioldimethacrylat	sthacrylat		15,9 {	16,0	16,0 16,0	16,0	16,0 16,0 16,0	16,0	0'91 0'91	0'91	
Hydroxiethylmethacrylat	nethacrylat		14,9	14,3	14,3 14,3	14,3	14,3 15,0 115,0	115,0	115,0 15,0	15,0	_
Styrol			10.01	,	1	1	6,6	8,75	7,5	10,0	
Cyclohexylmethacrylat	chacrylat		1	13,3	13,3 12,5	13,3	<u> </u>		1		
Siloxanmakromonomer	nonomer		0,4	0,7	7,0 17,0	0,7	0,7 1,0	2,5	2	1	_
OHZ (Zwischenprodukt) (mgKOH/g)	ıprodukt) (m	gKOH/g)	1115,3	114,2	115,1	1115,1	115,3 114,2 115,1 115,1 115,3 115,3	1115,3	8,611 5,211	8,611	
OHZ (End) (mgKOH/g)	JKOH/g)		27,3	22,2	25,3	25,2	27,3 22,2 25,3 25,2 23,6 25,9	25,9	1 26,0	26,0 39,4	
Säurel(End) (mgKOH/g) wäßrig	(mgKOH/g) wä	Brig	67,5	75,5	74,7	72,4	67,5 75,5 74,7 72,4 79,1 76,8	9,97	1 70,2	70,2 70,0	_
Säurez. (End) (mgKOH/g) alkoholisch	(mgKOH/g)	alkoholisch	17,11		80,4 71,2	16'02	1 78,7	1,87	6'69	69,9 70,4	
Aminzahl (End) (mgKOH/g)	1) (mgKOH/g)		28,5	1	14,0	1	27,6	27,9	27,8	27,8 27,6	_
			_	_					_		_
Siloxan in			Vor1.	Vorl.	Zu1.	Zul.	Vorl.	vorl. vorl. zul. zul. vorl. vorl. vorl.	Vorl.	1	

Tabelle 2: Klarlackzusammensetzungen in Teilen

	Beispiel	1	2	3	4_	5	6	V1	V2 T	73
5	Cop. Al	53								
	Cop. A2		53	Ì			l .			ļ
	Cop. A3			53						!
	Cop. A4				53					
	Cop. A5	1				53)	
10	Cop. A6	}					53		1	
	Cop. A7							53		
	Cop. A8								53	5 3
	Polyester	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	Tinuvin® 900	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15	Tinuvin® 440	1	1	1	1	1	1	1.	1	1
	Methoxi-									
	propanol	18	18	18	18	18	18	18	17,99	17,9
	Fluortensid	-	-	-	-	-	-	-	0,01	_
	Silikon	-	-	-	-	-	-	-	- 1	0,1
20	Härterlösg.l	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	Verdünnung 1	30	30	30	30	30	30	30	30	30

Alle Klarlacke wurden mit der Verdünnung 1 auf eine

25 Spritzviskosität von 18 - 20 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher
bei 23°C eingestellt. Der Festkörpergehalt der Klarlacke
bei Spritzviskosität lag bei 40 - 45 %.

30

ട G S Tabelle 3: Prüfergebnisse	25 .	20	15		10	5	1
Beispiel		7	2	Э	4	2	9
Pendelhärte (s) 1)		92	19	63	09	07	1 75
Berührtrocken (min.)		20	30	09	7.5	20	20
Abklebetest 2)			е —	1 1	0	е —	ж —
Gasspilltest 3)		10	10	10	10	10	1 10
Gasspilltest 10 Rd Volvo		6	6 -	(6-	(6-	6	10
Erichsentiefung (mm)		9	9	9	2	9	9
Volvo-Test 4)		m3 g1	m4 g1	m5 g2	m5 g3	m2 g1	m1 g1
10 Runden		g.1.a.	1.a.	- s.a.	s.a.	g.1.a.	. g.1.a.
Kratzfestigk. 5)		1.m.	E	<u>.</u>	.m.s	<u> </u> 1.m.	1.m.
Randwinkel 6) (°)		06 4	06 4	06 <	06 <	06 4	06 4
Überlackierbarkeit 7)		1.0.	1.0.	n.i.o.	n.i.0. n.i.0.	i.0.	i.o.
Verlauf		i.0.	i.o.	n.i.o.	n.i.o. n.i.o.	i.o.	$\{1.9.^{10}\}$
DOI 8)		93	94	06	06	. 93	94
Trübung		keine	(keine	leicht	leicht		$ \operatorname{leicht}^{11} angle \operatorname{stark}^{12} angle$
9) Nicht mehr auswertbar, gestörte Oberfläche	gestörte (berfläch	•				
10) Verlauf leicht gestört			•				
11) Trübung verschwindet nach Umrühren	ach Umrühre	u.					
12) Trübung wird geringer nach Umrühren	nach Umrühr	.en					

Printed from Mimosa 09/28/1999 10:16:59 Seite -65-

Tabelle 4: Prüfergebnisse

	LV.	V2	V3
Pendelhärte (s) 1)	(6-	171	1 70
Berührtrocken (min.)	I	45	45
Abklebetest 2)	1	- -	т —
Gasspilltest 3)	1 —	- 2	2
Gasspilltest 10 Rd Volvo	I —	4	5
Erichsentiefung (mm)	-	4,5	2
volvo-Test 4)	•	m5 g3	m5 g3
10 Runden	-	s.a.	s.a.
Kratzfestigk. 5)	<u> </u>	s·m·	<u>.</u>
Randwinkel 6) (°)		75-85	06-08
Überlackierbarkeit 7)	<u> </u>	n.i.0.	i.o.
Verlauf	_	1.0.	i.0.
IOU	·	81	82
Trübung	_	keine	keine

WO 92/22615 PCT/EP92/01100

65

Erläuterungen zu Tabelle 3 und Tabelle 4:

³ 1) Pendelhärte nach König in s

- Tesakrepp® 4330 wird auf den Film gekleppt und nach 1 h entfernt. Die Markierung wird visuell beurteilt:
- 3 = keine Markierung, 2 = leichte Markierung, 1 = Markierung, 0 = starke Markierung
- 3) 5 ml handelsübliches Superbenzin werden auf die 45° schräg gestellte Festplatte gegeben.

 Nach 5 min wird die Markierung beurteilt: 1 = sehr starke Markierung, 10 = keine Markierung.

 Dieser Test wird an Tafeln, die 1 h bei RT, 30 min 60°C und 24 h bei RT getrocknet wurden durchgeführt. Ferner wird dieser Test an Tafeln wiederholt, die 10 Belastungsrunden im Volvo-Test ausgesetzt waren.
- 4) Die Testbleche werden 10 Belastungsrunden ausgesetzt, wobei eine Runde sich folgendermaßen zusammensetzt: 4 h Lagerung bei 50°C, anschließend 2 h Lagerung bei 35°C und 100 % rel. Luftfeuchte, anschließend 2 h Lagerung bei 35°C, 100 % rel. Luftfeuchte und 2 l Sozauf 300 l Luft und schließlich 16 h Lagerung bei ~ 30°C.

 Danach wird der Blasengrad nach DIN 53 209 und beurteilt: g.l.a. = glanz leicht angeguollen,

1.a. = leicht angequollen, s.a. = stark ange-

35

quollen.

- 5) 250 g Seesand werden aus 1 m Höhe auf eine 45° schräg gestellte Testtafel auf eine Fläche von 5 x 5 cm aufgegeben. Anschließend wird die Markierung beurteilt: 1.m. leicht markiert, m = markiert, s.m. = stark markiert.
- 6) Die Randwinkelmessung erfolgte am Wassertropfen.
- 7) Die Prüftafeln werden 1 h bei RT, 30' bei 60°C und 24 h bei Raumtemperatur (RT) getrocknet. Dann wurde mit Schleifpapier 600 trocken die obere Hälfte der Prüftafeln angeschliffen. 15 Dann wurde die linke Hälfte (geschliffener und ungeschliffener Teil) mit einem handelsüblichen konventionellen Basislack auf Basis Polyesterharz, Melaminharz und Celluloseacetobutyrat (AE 54 der Firma BASF Lacke + Farben AG, 20 Münster) überspritzt. Anschließend wurde das gesamte Testblech mit dem jeweiligen Klarlack überzogen (Trockenfilmschichtdicke 50 - 60 μ m). Die Tafel wurde dann 30 min. bei 60°C getrocknet. Anschließend wurde die Beschichtung 25 visuell beurteilt: i.O. = in keinem Bereich sind Anquellungen zu beobachten.
- 8) Gemessen mit dem Gerät 1792 der Firma ATI
 30 Systems Inc., 32355 Howard Ave. Madison
 Heights, Michigan, USA
 - 9) Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 1 ist

sehr stark trübe. Beim Aufspritzen erhält man sehr stark gestörte Oberflächen. Weitere Prüfungen wurden daher nicht durchgeführt.

5 Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Der Vergleich der Beispiele 1 bis 6 mit den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 zeigt, daß durch den Einbau geringer Mengen des Polysiloxanmakromonomers al die Benzinfestigkeit der resultierenden Beschichtungen deutlich verbessert wird. Auch die Benzinfestigkeit der resultierenden Beschichtungen nach Belastung (10 Runden im Volvo-Test) ist deutlich verbessert. Ferner sind auch die Kratzfestigkeit und Oberflächenglätte der resultierenden Beschichtung deutlich verbessert. Der Vergleich des Beispiels 1 mit dem Vergleichsbeispiel 2 zeigt außerdem, daß durch den Einbau geringer Mengen des Polysiloxanmakromonomers a1 die Überlackierbarkeit der resultierenden Beschichtungen bereits nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur erreicht ist, daß der Decklackstand verbessert ist und daß die Kurzzeitbewitterungsergebnisse im Volvotest von einem nicht akzeptablen Niveau auf ein akzeptables Niveau verbessert werden.

Der Vergleich der Beispiele 2 und 4 sowie der Beispiele 5 und 6 zeigt ferner, daß vorteilhafterweise das Polysiloxanmakromonomer a₁ bei der Herstellung des Copolymerisats A vorgelegt wird, daß aber auch akzeptable Resultate erhalten werden, wenn das Polysiloxanmakromonomer a₁ mit den übrigen Monomeren zudosiert wird.

Patentansprüche:

- 1. Überzugsmittel, das als Bindemittel mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und als Härter mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel
- A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges
 Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich
 ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen
 auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung
 des Copolymerisats (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer al mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im
 Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,
 und/oder
- B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), das erhältlich ist
 durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf
 das Gesamtgewicht der zur Herstellung des
 Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren,
 eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁ und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel
 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,

5

- C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze und
- D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze enthält.
- 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxid-gruppenhaltige Acrylatcopolymerist (B) hergestellt worden ist unter Verwendung von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) bzw. (B) eingesetzten Monomeren, eines oder

mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a1.

- 3. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxid-gruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (B) hergestellt worden ist unter Verwendung von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A)
 - bzw. (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁.
- 4. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) hergestellt worden ist unter Verwendung von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstel-

lung des Copolymerisats (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a1.

5. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatcopolymerisat (A) und/oder (B) hergestellt worden ist unter Verwendung eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a1, die hergestellt 10 worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999 Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch die Formel (I)

15

$$R_1 - Si - R_3$$
 (1)

25

20

in welcher R, eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Phenylrest darstellt und R_2 , R_3 und R_4 jeweils für einen Halogenrest oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (2), dargestellt durch die Formel (II)

30

$$CH_2 = C - COO(CH_2)_n \text{ Si} \begin{cases} R6 \\ R_7 \\ R_8 \end{cases}$$
 (II)

in welcher R5 ein Wasserstoffatom oder einen

5

- Methylrest darstellt, R_6 , R_7 und R_8 jeweils für Halogen, OH oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste R_6 , R_7 oder R_8 Halogen, OH oder eine Alkoxigruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.
- 6. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatcopolymerisat (A) und/oder (B) hergestellt worden ist unter Verwendung eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁, die

CH=CH C OCH₂ CHCH₂ O-(CH₂)_n
$$+$$
 $+$ $+$ Si - O $+$ Si - (CH₂)_n-O $+$ R₁ O OH $+$ R₂ $+$ $+$ R₄ $+$ $+$ Si - O $+$ Si - (CH₂)_n-O $+$ Si - (CH₂)_n-O $+$ $+$ CH=CHCOCH₂ CHCH₂ $+$ $+$ CH=CHCOCH₂ CHCH₂ $+$ $+$ R₁ O OH

mit

 $R_1 = H \text{ oder } CH_3$

 R_2 , R_3 , R_4 , R_5 = gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8

35

72

C-Atomen, insbesondere Methyl, oder Phenylrest

- 5 n = 2 bis 5, bevorzugt 3
 m = 8 bis 30
- 7. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatco-polymerisat (A) eine Säurezahl von 40 bis 150 mgKOH/g und eine Aminzahl von 0 bis 100 mgKOH/g und/oder eine OH-Zahl von 0 bis 110 mgKOH/g aufweist.
- 8. Überzugsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatcopolymerisat (A) eine Säurezahl von 60 bis 120 mgKOH/g und/oder eine Aminzahl von 10 bis 70 mgKOH/g und/oder eine OH-Zahl von 20 bis 90 mgKOH/g aufweist.
- 9. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) erhältlich ist durch Copolymerisation von
- 25.
 a₁) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis
 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer a₁,
- 30 a₂) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer carboxyl-gruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter Monomerer,

- a₃) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrere vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe,
- 5 a₄) 0 bis 99,95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter Monomerer,
- 10

 a₅) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20

 Gew.-%, eines oder mehrerer Monomerer mit

 mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und
- 15 a₆) 0 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer anderer ethylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomerer,
- ponenten a₁ bis a₆ jeweils 100 Gew.-% beträgt und wobei die Einsatzmengen der Komponenten a₂ und a₄ nicht beide gleichzeitig Null sein dürfen, und ggf. dieses in der ersten Stufe erhaltene Copolymer falls es Hydroxylgruppen enthält mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt worden ist, wobei die Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so gewählt worden ist, daß das entstehende Copolymer (A) die gewünschte Säurezahl aufweist.
- 30 10. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Bindemittel eine Mischung enthält aus

	74
1	I.) 10 bis 95 Gew% mindestens carboxyl- gruppenhaltigen Acrylatcopolymerisats(A) und
5	<pre>II.) 90 bis 5 Gew% mindestens eines carboxyl- und aminogruppenhaltigen Poly</pre>
10	esters (C) mit einer Säurezahl von 10 bis 160 mgKOH/g, bevorzugt 20 bis 120 mgKOH/g und einer Aminzahl von 0 bis 90 bevorzugt 10 bis 60 mgKOH/g, der erhält lich ist durch Umsetzung von
15	P1) Polycarbonsäuren oder deren Anhydri den, ggf. zusammen mit Monocarbon- säuren,
	P2) Polyolen, ggf. zusammen mit Mono- olen, und ggf.
20	P3) weiteren modifizierenden Komponente und ggf.
25	P4) einer mit dem Reaktionsprodukt aus P1, P2 und ggf. P3 reaktionsfähigen Komponente,
	mit der Maßgabe, daß das Endprodukt tertiäre Aminogruppen enthält, die aus der Komponente
30	Pl und/oder P2 und/oder P4 stammen, wobei di Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (I und (II) jeweils 100 Gew% beträgt.
	und (II) jewells 100 Gews beclage.

10, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugs-

- mittel als Bindemittel die Komponente A und ggf. die Komponente C sowie als Härter (D) polare Epoxide auf der Basis eines Umsetzungsproduktes von Melaminharzen mit Acrylamid unter anschließender Epoxidierung der Acryl-Doppelbindung enthält.
- 12. Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln
 nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem
 mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer als Bindemittel, mindestens ein Epoxidharz als Härter, ein oder mehrere organische
 Lösemittel, ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe
 sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe
 gemischt und ggf. dispergiert werden, dadurch
 gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Überzugsmittel
- A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges
 Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich
 ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen
 auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung
 des Copolymerisats (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer al mit einem zahlenmittleren
 Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im
 Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,
 und/oder
 - B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), das erhältlich ist

- durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer al mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,
 - C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze und
- D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze eingesetzt werden.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige
 Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxidgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (B) durch
 Lösungspolymerisation bei Temperaturen zwischen 90 und 160°C unter Verwendung eines
 oder mehrerer Polymerisationsinitiatoren hergestellt werden, indem
- 1.) mindestens 10 Gew.-% der Gesamtmenge des Polysiloxanmakromonomers al vorgelegt werden und
 - 2.) die anderen Monomeren und der ggf. vorhandene Rest des Polysiloxanmakromonomers

a, zudosiert werden.

- 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß 100 Gew.-% der Gesamtmenge des
 Polysiloxanmakromonomers und ggf. mindestens
 60 Gew.-% der Gesamtmenge des Vinylesters von
 in <-Stellung verzweigten, aliphatischen Monocarbonsäuren mit 5 bis 15 C-Atomen je Molekül vorgelegt werden.
 - 15. Verfahren zum Beschichten von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 aufgebracht wird.
 - 16. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für die Autoreparaturlackierung.
- 17. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Klar- oder Decklack, insbesondere als Klarlack für die Mehrschichtmetallic-Lackierung.

25

15

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP92/01100

A. CLA	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Int.	. Cl. ⁵ : CO9D 151/08; //(CO9D 15	1/08,133:06)	•
According	to International Patent Classification (IPC) or to bot	h national classification and IPC	·
	DS SEARCHED		
Minimum de	ocumentation searched (classification system followed b	oy classification symbols)	
Int. C	cl. ⁵ : C09D		_
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included in the	he fields searched
Electronic da	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, search	terms used)
			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where a	appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 358 153 (KANSAI Pacited in the application see claims 1,7		1
A	DE, A, 3 807 571 (KANSAI Pacited in the application	AINT KK) 22 September 1988, n	1
			-
Further	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	
"A" documen	categories of cited documents: at defining the general state of the art which is not considered particular relevance	"T" later document published after the inter date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the	ation but cited to understand
"E" earlier de	ocument but published on or after the international filing date at which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered novel or cannot be considered.	claimed invention cannot be ered to involve an inventive
special n	eason (as specified) If referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive a combined with one or more other such d	step when the document is locuments, such combination
"P" documen	at published prior to the international filing date but later than ity date claimed	heing obvious to a nesson skilled in the	e art
Date of the a	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	ch report
1 Septe	ember 1992 (01.09.92)	4 September 1992 (04.09.	•
Name and ma	ailing address of the ISA/	Authorized officer	·
European	Patent Office		
Facsimile No		Telephone No.	
Form PCT/ISA	V210 (second sheet) (July 1992)		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT-APPLICATION NO. EP 59966

This amex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 01/09/92

. 43

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0358153	14-03-90	JP-A- 2160879 US-A- 5051473	20-06 - 90 24-09 - 91
DE-A-3807571	22-09-88	JP-A- 63221123 GB-A,B 2202538 US-A- 4895910	14-09-88 28-09-88 23-01-90
		,	
	•		-
		·	

Tor more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01100

I. KLASSI	FIKATION DES ANM	ELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehre	ren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)	
		lassifikation (IPC) oder nach der national		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	. 5 CO9D151/			
		77(003510170	0,135.00)	
IL RECHE	RCHIERTE SACHGE		•	<u> </u>
		Recherchierten	Mindestprüfstoff 7	
Klassifika	ttionssytem		Klassifikationssymbole	
Int.K1	. 5	C09D .		
		Racharchiasta nicht zum Mindacturifeten	f gehörende Veröffentlichungen, soweit diese	
			rten Sachgebiete fallen 8	
				
	HLAGIGE VEROFFE			
Art.°	Kennzeichnung der	Veröffentlichung 11 , soweit erforderlich :	unter Angabe der maßgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. 13
A		358 153 (KANSAI PAINT	KK) 14. März 1990	1
		Anmeldung erwähnt		
	stehe A	nsprüche 1,7		
A	DEAS	OOT ETT (VANCAT DAINT	VV) 22 Contamban	
^	1988	807 571 (KANSAI PAINT	KK) 22. September	1
		Anmeldung erwähnt	•	
	ill del a	Anmerdang er Hamire		
		••		
				
		gegebenen Veröffentlichungen 10 :		
"A" Ve	eröffentlichung, die den Efiniert, aber nicht als b	aligemeinen Stand der Technik esonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem meldedatum oder dem Prioritätsdatum v	internationalen An- eröffentlicht worden
E HI	teres Dokument, das jed	loch erst am oder nach dem interna-	ist und mit der Anmeldung nicht kollidi Verständnis des der Erfindung zugrunde	ert, sondern nur zum Geoenden Prinzips
		eröffentlicht worden ist gnet ist, einen Prioritätsanspruch	oder der ihr zugrundeliegenden Theorie	ingegeben ist
Zin	eifelhaft erscheinen zu	lassen, oder durch die das Veröf-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeut te Erfindung kann nicht als neu oder au	
02	naten Veröffentlichung	nderen im Recherchenbericht ge- belegt werden soll oder die aus einem	kelt beruhend betrachtet werden	_
		d angegeben ist (wie ausgeführt) 1 auf eine mündliche Offenbarung,	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeut te Erfindung kann nicht als auf erfinder	scher Titiokeit ha-
eis		stellung oder andere Malinahmen	ruhend betrachtet worden, wenn die Ver- einer oder menreren anderen Veröffentil gorie in Verbindung gebrucht wird und d	Frentlichung mit chungen dieser Kate-
		dem internationalen Anmeldota-	gorie in Verbindung gebrucht wird und d einen Fachmann naheliegend ist	iese Verbindung für
to.	m, aber nach dem bean: ht worden ist	spruchten Prioritätsdatum veröffent-	"A" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben	Patentfamilie ist
	TI HOLDEN INC			
IV. BESC	HEINIGUNG			
Datum des	Abschiusses der interns	stionalen Recherche	Absendelatum des internationalen Reche	rchenberichts
	חו פכסדכו	MBER 1992	1 00 00	•
	OI. SEF IE	ADEK 133C	- 4. 09. 92	
Internation	ale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bedien	neten
	EUROPA	ISCHES PATENTAMT	_	1
	20110110		Dieter Schüle	icke

Permittat PCT/ISA/210 (Blatt 2) (James 1985)

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

ΕP 9201100 SA 59966

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdolaumente angegeben.

Die Angaben üher die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01/09/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	M	ltglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichum
EP-A-0358153	14-03-90	JP-A- US-A-	2160879 5051473	20 24)-06-90 I-09-91
DE-A-3807571	22-09-88	JP-A- GB-A,B US-A-	63221123 2202538 4895910	28	-09-88 3-09-88 3-01-90
					·
					•
					. •
<i>;</i>		·			

Für nübere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

,